

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



JC997 U.S. PTO
09/887617
06/22/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 31 563.1

Anmeldetag: 28. Juni 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von perfluororganischen
Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung

IPC: C 25 B, C 07 B, C 07C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

Verfahren zur Herstellung von perfluororganischen Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perfluororganischen Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung.

10 Die elektrochemische Fluorierung ist ein an sich bekanntes elektrochemisches Verfahren zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen durch Umsetzung der organischen Verbindungen mit Fluorwasserstoff. Prinzipiell können dabei im Laufe der Reaktion alle Wasserstoffatome der organischen Verbindungen gegen Fluor-
15 atome ausgetauscht werden, wodurch die perfluorierten Verbindungen erhalten werden. Als Nebenprodukte können teilfluorierte Verbindungen sowie deren Folgeprodukte sowie kurzkettige Crackprodukte und Polymerverbindungen entstehen. Gegenüber der Fluorierung mit elementarem Fluor bietet die elektrochemische Fluorierung den Vorteil, dass funktionelle Gruppen der Ausgangsverbindungen unverändert erhalten bleiben. Je nach Länge der Kohlenstoffkette der Ausgangsstoffe liegen die Ausbeuten an perfluoriertem Produkt zwischen 5 und 90 Gew.-%, wobei mit längeren Kohlenstoffketten die Ausbeuten sinken.

20

Eine Übersicht über die elektrochemische Fluorierung ist in E.Hollitzer P.Sartori, Chem.-Ing.-Tech. 58 (1986) Nr.1, S. 31-38 und Houben Weyl, Vol. 10a, Organo Fluorine Compounds (1999) Kapitel 7.: Electrochemical Introduction of Fluorine, S. 305-318, enthalten.

25

Da die Raum-Zeit-Ausbeuten bei der elektrochemischen Fluorierung niedrig sind, ist es aus dem Stand der Technik bekannt, dass es von Vorteil sein kann die elektrochemische Fluorierung kontinuierlich zu betreiben.

30

Bei der Durchführung dieses Verfahrens nach dem oben genannten Stand der Technik machen sich folgende Nachteile bemerkbar:

Bei der technischen, kontinuierlichen Herstellung z.B. von Perfluorbutylsulfonylfluorid durch elektrochemische Fluorierung von Sulfolan, Sulfolen, Butylsulfonylfluorid oder Butylsulfonylchlorid oder Mischungen daraus fällt die Ausbeute mit der
5 Zeit ab und nach einer Laufzeit der Elektrolyse von ca. sechs Monaten muss die Elektrolysezelle abgestellt werden. Es bilden sich mit der Zeit unerwünschte Nebenprodukte wie Perfluorsulfolan oder polymere Verbindungen. Werden höhere Konzentrationen vom Edukt im Fluorwassertoff gewählt, so tritt der beobachtete Effekt früher auf. Die polymeren Verbindungen sind meist im Elektrolyten unlöslich und fallen aus. Der ausgefallene Feststoff setzt die Elektrodenzwischenräume zu, wodurch die nutzbare Anodenoberfläche verringert wird und die Elektrodenfläche-Zeit-Ausbeute sinkt. Unter "Elektrodenfläche-Zeit-Ausbeute" ist dabei die Menge an perfluoriertem Zielprodukt pro Elektrodenfläche und pro Zeiteinheit zu verstehen. Um die Elektrodenfläche-Zeit-Ausbeute wieder zu erhöhen muss das Elektroden-
15 paket ausgebaut und gereinigt werden. Der Ausbau und die Reinigung des Elektrodenpaketes sind sehr zeitaufwendig, entsprechend hoch ist der Produktionsausfall. Ein Großteil des Elektrolyten ist unbrauchbar und muss ersetzt werden. Durch dessen Vernichtung entstehen zusätzliche unerwünschte Kosten.

20 Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von perfluorierten organischen Verbindungen zur Verfügung zu stellen, das kontinuierlich über einen längeren Zeitraum betrieben werden kann, bei dem die Elektrodenfläche-Zeit-Ausbeute nicht mit der Zeit sinkt und die Bildung von polymeren Nebenprodukten vermindert wird.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlich Herstellung von perfluorierten organischen Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung der zugrunde liegenden nicht- oder teilfluorierten organischen Verbindungen, nachfolgend als Edukt bezeichnet, mit Fluorwasserstoff, das dadurch
30 gekennzeichnet ist, dass während der elektrochemischen Fluorierung die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann zwischen 5 Ah pro kg Elektrolyt und

600 Ah pro kg Elektrolyt, vorzugsweise zwischen 50 und 200 Ah pro kg Elektrolyt, gehalten wird.

5 Für das erfindungsgemäße Verfahren kann handelsüblicher Fluorwasserstoff eingesetzt werden. Bevorzugt wird Fluorwasserstoff mit einem Gehalt an Wasser von weniger als 300 ppm, an Schwefelsäure von weniger als 300 ppm, an Schwefeldioxid von weniger als 30 ppm und an Arsen von weniger als 30 ppm eingesetzt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn Fluorwasserstoff mit einem Gehalt von <10 ppm Arsen eingesetzt wird.

Dieser arsenarme Fluorwasserstoff kann durch Verwendung besonders arsenarmen Flussspathes bei der Fluorwasserstoffherstellung oder durch destillative Trennung handelsüblichen Fluorwasserstoffs in eine arsenreiche und arsenarme Fraktion hergestellt werden.

15

Bevorzugt wird dieser Fluorwasserstoff dadurch hergestellt, dass die in handelsüblichem Fluorwasserstoff enthaltenen Arsenverbindungen oxidiert werden und durch Destillation über Kopf ein besonders arsenarmer Fluorwasserstoff gewonnen wird. Als Oxidationsmittel können wie in der US 4668497 beschrieben Fluor oder Wasserstoffperoxid (vgl. WO 88/06139) eingesetzt werden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Bildung unerwünschter Nebenprodukte sowie Polymerverbindungen deutlich vermindert wird und dadurch die perfluorierten organischen Verbindungen in gleichbleibend hoher Elektrodenflächen-Zeit-Ausbeute hergestellt werden können.

25

Unter perfluorierten organischen Verbindungen sind vorzugsweise Perfluoralkylsulfonylefluoride der allgemeinen Formel $C_nF_{2n+1}SO_2F$ ($n \geq 3$) wie z.B. Perfluorbutylsulfonylefluorid, Perfluoralkane der allgemeinen Formel C_nF_{2n+2} ($n = 1$ bis 10) oder Perfluoralkylamine der allgemeinen Formel $(C_nF_{2n+1})_3N$ ($n = 1$ bis 10) zu verstehen.

30

Vorzugsweise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Perfluorbutylsulfonylfluorid, wobei als Edukt Sulfolan, Sulfolen, Butylsulfonylfluorid, Butylsulfonylchlorid oder Mischungen davon eingesetzt werden.

5 Die Elektrolyse wird in Fluorwasserstoff durchgeführt, dem Leitsalze wie z.B. Natriumfluorid oder Natriumtetrafluoroborat (vgl. US 5326437) zugegeben werden können. Üblicherweise wird als Elektrodenmaterial für die Anoden Nickel eingesetzt, für die Kathoden Nickel oder Eisen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Zellen mit einem Volumen bis zu 4 m³ Inhalt erfolgen. Der Elektrolyt kann dabei umgepumpt und gekühlt werden, um den Fluorwasserstoffverlust durch Verdampfen zu minimieren. Die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt derart, dass das zu fluorierende Material (Edukt) kontinuierlich der Zelle zugegeben wird. Der verbrauchte Fluorwasserstoff kann im Laufe der Fluorierung sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich zugegeben werden. Das Perfluorprodukt kann, wenn es einen Siedepunkt von größer als ca. 20°C besitzt und im Elektrolyten unlöslich ist, diskontinuierlich oder kontinuierlich aus der Zelle entfernt werden. Eine Extraktion des Perfluorproduktes aus dem Elektrolyten ist dann sinnvoll, wenn das Perfluorprodukt einen niedrigeren Siedepunkt als ca. 20°C hat oder im Elektrolyten gut löslich ist. Die zugegebene Menge an Edukt wird dabei nach dem Äquivalent an Ladung nach der Stöchiometrie der Reaktion bemessen. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gestaltet sich so, dass zu Beginn der Elektrolyse in der Startphase die Ladungsmenge die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, von dem angestrebten Wert von 5 bis 600 Ah pro kg Elektrolyt abweichen kann. Die Elektrolyse kann unter beliebigen Ausgangskonzentrationen von Fluorwasserstoff und Edukt begonnen werden. Vorzugsweise wird die Elektrolyse mit einem Elektrolyten begonnen, der aus 98 Gew.-% Fluorwasserstoff und 2 Gew.-% Edukt, insbesondere aus 95 Gew.-% Fluorwasserstoff und 5 Gew.-% Edukt besteht. Es kann aber auch ein Elektrolyt mit z.B. 50 Gew.-% Edukt und 50 Gew.-% Fluorwasserstoff eingesetzt werden, jedoch ist es bevorzugt, die Eduktmenge so gering wie möglich zu halten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es notwendig, dass der Elektrolyt nach dem Start der Elektrolyse möglichst schnell in einen Zustand gelangt, bei dem die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, dem angestrebten Wert von 5 bis 600 Ah pro kg Elektrolyt entspricht. Wird z.B. die Elektrolyse mit einem Elektrolyt gestartet, der zu je 50 Gew. Teilen aus Fluorwasserstoff und Edukt besteht, so sollte innerhalb der ersten Wochen der Elektrolyse die Ladungsmenge, die noch in den Elektrolyten eingebracht werden kann, auf den angestrebten Wert eingestellt werden. Dies kann z.B. durch entsprechende Minderdosierung des Eduktes erfolgen.

Die Eduktzugabe kann sowohl stetig wie auch taktweise erfolgen, so dass die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, zwischen 5 und 600 Ah pro kg Elektrolyt, vorzugsweise zwischen 50 und 200 Ah pro kg Elektrolyt, aufrechterhalten werden kann. Während dieser Takte kann das Edukt kontinuierlich oder schubweise stöchiometrisch bezüglich der Reaktionsgleichung dosiert werden. Die Taktzeiten können variiert werden, indem die im Takt zugegebene Menge verändert wird.

Zur Kontrolle der Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, kann wie folgt vorgegangen werden: In geeigneten Abständen, z.B. monatlich wird aus der Zelle eine Probe Elektrolyt entnommen. Die Probe wird unter den Bedingungen der elektrochemischen Fluorierung in einer Laborzelle elektrolysiert ohne dass dabei Edukt zugegeben wird. Zur Vermeidung von Explosionen im Gasraum wird der Gasraum der Zelle mit soviel Stickstoff gespült, dass eine Wasserstoffkonzentration von weniger als 2 Vol.% erreicht wird. In regelmäßigen Abständen wird das Abgas der Zelle auf oxidierende Bestandteile hin untersucht. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass das Abgas durch eine Kaliumjodid-haltige Stärkelösung geleitet wird. Werden die ersten oxidierenden Verbindungen im Abgas detektiert, so wird die Elektrolyse abgebrochen und die Ladungsmenge bestimmt. Aufgrund der Einwaage des Elektrolyten und der ermittelten Ladungsmenge ergibt sich die Ladungsmenge pro kg

Elektrolyt, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, ohne dass der Fluorwasserstoff elektrochemisch in Wasserstoff und Fluor umgesetzt wird. Zeigt dieses Messergebnis, dass die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs liegt, muss die Edukt dosierung erhöht oder vermindert werden, bis die erfindungsgemäß einzuhaltenden Werte erreicht werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist sichergestellt, dass immer eine ausreichend hohe Fluorwasserstoffkonzentration im Elektrolyten vorhanden ist, die Bildung von Nebenprodukten weitgehend vermieden wird und hohe Elektrodenflächen-Zeit-Ausbeuten erzielt werden.

10

Die Elektrolyse wird allgemein bei Stromdichten von 5 bis 40 mA/cm², bevorzugt von 8 bis 20 mA/cm² durchgeführt. Die Spannung liegt im Allgemeinen zwischen 5 und 10 Volt, vorzugsweise 5 bis 7 Volt. Die Temperatur sollte zwischen 0 und 20°C liegen, vorzugsweise zwischen 10 und 15°C.

15

Üblicherweise liegt der Druck, unter dem die Reaktion durchgeführt wird bei Umgebungsdruck von ca. 1 bar.

20

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich im Prinzip jede aus dem Stand der Technik bekannte elektrochemische Fluorierungszelle. Beispiele für geeignete elektrochemische Fluorierungszellen finden sich z.B. in US 2,519,983. Vorzugsweise hat eine für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete technische Elektrolysezelle ein Volumen von 2 bis 4 m³.

Beispiele

Beispiel 1: Stand der Technik

5 In einer Elektrolysezelle mit einem Volumen von 2 m³ und einer Anodenfläche von 80 m² wurde Fluorwasserstoff vorgelegt und 2 Gew.-% Sulfolan zugesetzt. Die elektrochemische Fluorierung wurde bei einer Spannung von 7 V und einer Stromdichte von 7,5 mA/cm² gestartet. Die Dosierung von Sulfolan erfolgte kontinuierlich und stöchiometrisch. Fluorwasserstoff wurde einmal pro Woche zugefügt. Das Perfluorbutylsulfonylfluorid schied sich als zweite Phase aus dem Elektrolyten ab und wurde wöchentlich aus der Zelle entnommen. Nach ca. sechs Monaten Betriebszeit stieg der Anteil eines unerwünschten Nebenproduktes (Perfluorsulfolan) auf über 5 Gew.-% in der Perfluorphase an, die Ausbeute an Perfluorbutylsulfonylfluorid fiel von anfangs 45 auf unter 30 %. Der Fluorwasserstoffgehalt des Elektrolyten betrug weniger als 50 Gew.-%. Die Zelle wurde abgestellt, die Hälfte des Elektrolyten vernichtet und die andere Hälfte des Elektrolyten wieder mit Fluorwasserstoff vermischt. Die Zwischenräume der Elektroden und ein Großteil der Elektrolysezelle waren mit Polymerprodukt verschlammte. Nach Reinigung des Elektrodenpaketes wurde dieses wieder eingesetzt und die elektrochemische Fluorierung wieder begonnen. Die erneute Laufzeit der Zelle betrug wiederum nur ca. sechs Monate.

Beispiel 2: Erfindungsgemäßes Verfahren

25 In einer Elektrolysezelle mit einem Volumen von 2 m³ und einer Anodenfläche von 80 m² wurde Fluorwasserstoff vorgelegt und 2 Gew.-% Sulfolan zugesetzt. Die elektrochemische Fluorierung wurde gestartet bei einer Spannung von 7 V und einer Stromdichte von 7,5 mA/cm². Wenn die Dosierung von Sulfolan erfolgte, wurde sie kontinuierlich durchgeführt. Fluorwasserstoff wurde einmal pro Woche zugefügt. Das Perfluorbutylsulfonylfluorid schied sich als zweite Phase aus dem Elektrolyten ab und wurde wöchentlich aus der Zelle entnommen. Jede zweite Woche wurde eine Probe des Elektrolyten im Labor aufgearbeitet. Dabei wurde die Ladungsmenge er-

- 5 mittelt, die der Elektrolyt noch aufnehmen konnte. Die Eduktdosierung wurde soweit reduziert, bis der Elektrolyt eine Ladungsmenge zwischen 100 und 150 Ah pro kg Elektrolyt aufnehmen konnte. Die Zelle konnte über 1,5 Jahre betrieben werden ohne dass die Ausbeute an Perfluorbutylsulfonylfluorid zurückging und ohne dass unerwünschte Nebenprodukte oder polymere Produkte entstanden. Eine Reinigung des Elektrodenpaketes und ein Austausch oder Ersatz des Elektrolyten war nicht notwendig.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlich Herstellung von perfluorierten organischen Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung der zugrunde liegenden nicht- oder teilfluorieren organischen Verbindungen mit Fluorwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass während der elektrochemischen Fluorierung die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann, zwischen 5 Ah pro kg Elektrolyt und 600 Ah pro kg Elektrolyt, gehalten wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann zwischen 50 und 200 Ah pro kg Elektrolyt gehalten wird.
3. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Fluorwasserstoff einen Gehalt an Wasser von weniger als 300 ppm, an Schwefelsäure von weniger als 300 ppm, an Schwefeldioxid von weniger als 30 ppm und an Arsen von weniger als 30 ppm aufweist.
4. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass als nicht- oder teilfluorierte organische Verbindungen Sulfolan, Sulfolen, Butylsulfonylfluorid, Butylsulfonylchlorid oder Mischungen davon eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Fluorwasserstoff Leitsalze zugesetzt werden.
6. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn der Fluorierung der Elektrolyt aus 98 Gew.-% Fluorwasserstoff und 2 Gew.-% aus nicht- oder teilfluorierter organischer Verbindung besteht.

- 5
7. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von nicht- oder teilfluorierter Verbindung stetig oder taktweise erfolgt.
8. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte bei der die Elektrolyse durchgeführt wird bei 5 bis 40 mA/cm² und die Spannung bei 5 bis 10 Volt liegt.
- 10
9. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 0 bis 20°C und einem Druck von 0,8 bis 2 bar durchgeführt wird.
- 15
10. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Fluorwasserstoff einen Gehalt an Arsen von weniger als 10 ppm aufweist.

Verfahren zur Herstellung von perfluororganischen Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Das neue Verfahren zur kontinuierlich Herstellung von perfluorierten organischen Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung der zugrunde liegenden nicht- oder teilfluorierten organischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass während der elektrochemischen Fluorierung die Ladungsmenge, die der Elektrolyt noch aufnehmen kann zwischen 5 Ah pro kg Elektrolyt und 600 Ah pro kg Elektrolyt gehalten wird, kann über einen längeren Zeitraum kontinuierlich betrieben werden ohne dass die Elektrodenflächen-Zeit-Ausbeute mit der Zeit sinkt und ohne dass es zur Bildung von polymeren Nebenprodukten kommt.